

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f, 27/12

C 08 f, 19/10

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/12

39 b4, 19/10

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2312616

Aktenzeichen: P 23 12 616.1-44

Anmeldetag: 14. März 1973

Offenlegungstag: 26. September 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Neue Halbesten von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten mit Polyglykoläthern oder Polyglykolestern

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Reichhold-Albert-Chemie AG, 2000 Hamburg

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Kießling, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr.; Plettner, Wolfram, Dipl.-Chem. Dr.; 2000 Hamburg

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2312616

2312616

DR. WALTER NIELSCH

Patentanwalt

Hamburg 70 - Postfach 10 914

Telefon: 6529707

Akte: 2259 Pat

Neue Halbester von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten
mit Polyglykoläthern oder Polyglykolestern

Reichhold-Albert-Chemie Aktiengesellschaft
2000 Hamburg 70, Iversstraße 57

Die Erfindung betrifft neue Halbester von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten von Polyglykoläthern oder Polyglykolestern sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben und die Verwendung dieser neuen Halbester als Emulgator zur Herstellung von Emulsionen.

Ein Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, neue Emulgatoren zur Emulgierung von polymerisierbaren Lösungen von Kunstharzen und gegebenenfalls von anpolymerisierbaren α, β -Äthylenisch ungesättigten Monomeren zur Herstellung von umgekehrten Emulsionen vom Typ Wasser in Öl zur Verfügung zu stellen.

Ganz speziell bezieht sich die Erfindung auf solche Emulgatoren, die zur Herstellung von umgekehrten Emulsionen vom Typ Wasser in flüssigen copolymerisierbaren Monomeren und/oder ungesättigten Polyesterharzen, die gegebenenfalls in Monomeren gelöst sind, verwendet werden.

409839/0861

Die neuen Emulgatoren gestatten, z.B. Styrol, Äthylacrylat, Methylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Äthylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure und andere copolymerisierbare Monomere mit Wasser zu einer Emulsion Wasser in Öl, d.h. Wasser in Styrol, Vinyltoluol und dergleichen herzustellen.

Es können auch flüssige ungesättigte Polyesterharze allein oder in Gemisch mit anpolymerisierbaren Monomeren in einer Emulsion vom Typ Wasser in Öl, d.h. als umgekehrte Emulsion, hergestellt werden. Diese umgekehrten Emulsionen können dann unter sich vereinigt werden und einer Copolymerisation nach an sich bekannten Verfahren zugeführt werden, nachdem sie zuvor in geeigneter Weise geformt worden sind.

Die ungesättigten Polyester werden durch Kondensation ungesättigter Di- oder Polycarbonsäure, z.B. Maleinsäure mit Fumarsäure mit gesättigten zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. 1,4-Butandiol, Hexandiol, Äthylenglykol, Propylenglykol, erhalten und werden in Form ihrer Lösungen in copolymerisierbaren Vinylmonomeren, wie z.B. Styrol, Acrylsäure und deren Ester, Methacrylsäure und deren Ester, Diallylphthalat, eingesetzt.

Das geschieht zu dem Zweck, daß nach Zusatz von geeigneten Polymerisationsinitiatoren, z.B. Peroxide, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Beschleunigern, z.B. Dimethylanilin, dreidimensional vernetzte Strukturen aus Kunststoffen erhalten werden.

Die Emulsionen der Monomeren zeichnen sich durch besondere mechanische Stabilität aus. Durch die Überführung von Lösungen ungesättigter Polyester in copolymerisierbaren Vinylmonomeren in Emulsionen durch die Verwendung von Emulgatoren und Einrühren von Wasser oder wässrigen Polymerisationsdispersionen in Emulsionen vom Typ W/O, bei denen das Wasser als disperse Phase verteilt vorliegt, wird die Temperatur während des Aushärtens dieser Emulsionen kontrollierbar vermindert. Daneben tritt eine Senkung der Kosten bei der

409839/0861

Herstellung der Formkörper ein.

Es ist aber auch möglich, die Emulsionen der Monomeren einzeln oder im Gemisch einer Homo- oder Copolymerisation unter Formgebung zu unterwerfen.

In der deutschen Auslegeschrift 1 148 382 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten mit erhöhtem Erweichungspunkt beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß wasserunlösliche oder nur geringfügig lösliche monomere Vinylverbindungen mit Hilfe von Emulgatoren, die zur Bildung umgekehrter Emulsionen befähigt sind, zu Emulsionen vom Typ Wasser in Öl emulgiert und mit radikalbildenden Verbindungen, vorzugsweise monomeren löslichen Radikalbildnern polymerisiert werden.

Bei diesem Verfahren werden jedoch keine ungesättigten Polyester verwendet. In der deutschen Auslegeschrift 1 158 268 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten mit erhöhtem Erweichungspunkt aus monomeren wasserlöslichen Vinylverbindungen unter Emulgierung der Monomeren mit Hilfe von Emulgatoren, die zur Bildung umgekehrter Emulsionen befähigt sind, zu Emulsionen vom Typ Wasser in Öl und anschließender Polymerisation dieser umgekehrten Emulsionen mit radikalbildenden Verbindungen gemäß Patentanmeldung F 31413 IV d/39c, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren Veresterungsprodukte, die durch Umsetzung von Alkylenoxyden oder mehrwertigen Alkoholen mit freie Carboxylgruppen tragenden Mischpolymerisaten hergestellt worden sind, angegeben.

Diese Emulgatoren bestehen aus Copolymerisaten, die in alternierender Folge aus Styrol und Halbestern der Maleinsäure aufgebaut sind und die anschließend mit einem Äthylenoxyd oder mehrwertigen Alkoholen bis zu einer Säurezahl von 0,4 - 2 umgesetzt worden sind.

Die so erhaltenen Substanzen werden eingesetzt, um monomere wasserlösliche Vinylmonomere in umgekehrte Emulsionen zu überführen und in dieser Form zu harten Polymerisatblöcken

zu polymerisieren.

Bei den bekannten Emulgatorsystemen sind unterschiedliche Nachteile festzustellen. Einerseits sind die erhaltenen Emulsionen nicht sonderlich lagerstabil, zum anderen sind die für eine ausreichende Emulgierung erforderlichen Emulgatormengen relativ hoch.

Wenn, wie in der britischen Patentschrift 959,131, als Emulgator zur Herstellung umgekehrter Emulsionen von ungesättigten Polyestern Gemische von Erdalkali, Salzen von höheren Fettsäuren und von mit Fettsäuren veresterten Zuckern verwendet werden, sind technisch verwertbare Wasser-in-Öl-Emulsionen von Polyestern mit diesen niedermolekularen Emulgatoren nicht zu erhalten.

Nach den Angaben, die sich in der DOS 2 063 569 befinden, werden hingegen durchaus stabile Emulsionen ungesättigter Polyester vom Typ W/O erhalten. Jedoch sind dabei relativ hohe Emulgatorkonzentrationen erforderlich.

Obwohl als einsetzbare Menge 0,1 - 5 % Emulgator angegeben ist, arbeitet man in den angeführten Beispielen jeweils mit mindestens 2 % Emulgator.

Mit den vorliegend erfindungsgemäß vorgeschlagenen Emulgatoren sind befriedigend stabile Emulsionen ungesättigter Polyester mit weit geringeren Mengen zu erhalten. Diese erreichen in überraschender Weise bereits bei etwa 1 % Emulgatorzusatz maximale Wirksamkeit. Das wird nachgewiesen, indem von 0,1 bis 5 % Emulgator dem in Emulsion vom Typ W/O zu überführenden ungesättigten Polyester zugegeben und dann unter Rühren soviel Wasser zulaufen gelassen wird, daß die als Endprodukt vorliegende Emulsion 50 % ihres Gewichts an Wasser enthält. Die stabile Phase wird zeitlich als beendet angesehen, wenn sich über der milchig-weißen Emulsion Wasser und/oder monomere Vinylmonomere zeigen.

Es hat sich gezeigt, daß die Stabilität der Emulsion in Abhängigkeit von der zugesetzten Emulgatormenge fast linear bis zum Erreichen der optimalen Emulgatormenge zunimmt, die

409839/0861

bei etwa 1 Gew.-% Emulgatorzusatz, bezogen auf das Gewicht des zu emulgierenden Ansatzes, liegt. Ein weiterer Zusatz an Emulgator bewirkt keine weitere Steigerung der Stabilität der Emulsion.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Halbester von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten mit Monoalkoholen auf Basis von Polyglykoläthern oder Polyglykolestern sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung derselben als Emulgator zur Herstellung von Emulsionen speziell von umgekehrten Emulsionen von Gemischen aus polymerisierbaren Monomeren und/oder ungesättigten Polyesterharzen zur Verfügung zu stellen, wobei die mit diesen emulgierten Zubereitungen hergestellten Emulsionen nach oder unter Formgebung ausgehärtet werden können. Folgende Vorteile werden erzielt:

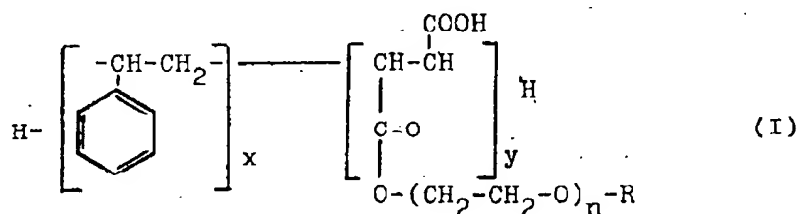
Es werden bereits mit minimalen Mengen der veresterten Maleinsäure-Styrol-Telomerisate (unter 1 %, im allgemeinen ca. 0,5 %, bezogen auf das Gewicht des zur Emulgierung eingesetzten ungesättigten Polyesters bzw. bezogen auf das Gewicht der Lösung ungesättigten Polyesters in äthylenisch ungesättigten polymerisierbaren Lösungsmitteln), und zwar mit 0,5 % Gehalt an erfindungsgemäßen Emulgatoren Emulsionen ungesättigter Polyester bzw. deren Lösung in polymerisierbaren Lösungsmitteln, wie Styrol, Vinyltoluol etc., erhalten, die sich durch sehr gute Homogenität und Stabilität auszeichnen. Letztere zeigt sich dadurch, daß eine Emulsion, die beispielsweise wie im Beispiel 2 beschrieben, - Wasseranteil der Emulsion 50 % - mindestens 100 Stunden keine Abtrennung von Wasser oder von Styrol zeigt. Dagegen wird in der Beschreibung der DOS 2 063 569 angegeben, daß für die dort angegebenen Zwecke ein Absetzen von Wasser oder eine Abtrennung von Styrol nicht innerhalb von 60 Minuten nach Beendigung der Einemulgierung von Wasser eintreten soll.

Für praktische Verwendungszwecke erscheint diese Zeit von einer Stunde zu kurz, wenn berücksichtigt wird, daß während

409839/0861

dieser Zeit Härtungsinitiatoren zugegeben werden und die Emulsion in Formen eingebracht und danach gehärtet werden muß. Hierbei werden im praktischen Betrieb immer gewisse Wartezeiten auftreten, so daß eine Stabilität bei 20°C während 60 Minuten zu gering ist. Die erfindungsgemäßen Emulgatoren gestatten bei geringster eingesetzter Menge eine so verbesserte Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, daß auch bei verzögerter Verarbeitungszeit Materialausfälle wegen bereits eintretender Phasentrennung nach z.B. 60 Minuten vermieden werden.

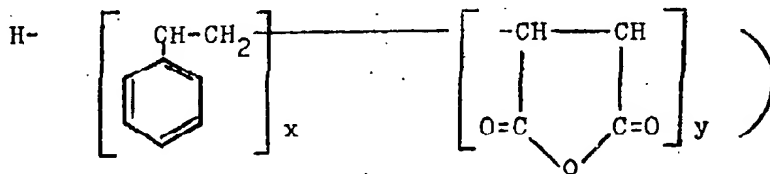
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man hierbei als Halbester von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten von Polyglykolätherestern oder Polyglykolestern Verbindungen der allgemeinen Formel



$$1 < \frac{x}{y} < 12$$

$$n = 2-30$$

der allgemeinen Formel $\left(\begin{array}{c} \text{unverestertes Telomer} \end{array} \right)$



verwendet.

Die neuen Halbester von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten mit Monoalkoholen auf Basis von Polyglykoläthern oder Polyglykolestern können nach an sich bekannten Veresterungsmethoden hergestellt werden. Als Ausgangsmaterial kann man z.B. ein Telomerisat auf der Basis Maleinsäureanhydrid-Styrol verwenden und dieses mit Monoalkoholen auf Basis von Polyglykoläthern oder Polyglykolestern verestern.

Da hierbei die Säureanhydridbindung im Telomerisat aufgespalten wird, ist bei dieser Veresterung keine Wasserbildung möglich und folglich keine Wasserabscheidung nötig. Die Maleinsäureanhydrid-Styrol-Telomerisate, die als Ausgangsmaterial dienen, sind feste Produkte, die zweckmäßig in geeigneten organischen inerten Lösungsmitteln, z.B. solchen aromatischer Natur, wie Benzol, Toluol, Xylol oder dergleichen, gelöst werden und zu denen die Monoalkohole auf Basis von Polyglykoläthern oder Polyglykolestern zugegeben werden, die selbst flüssig oder wachsartig oder fest sein können, die aber ebenfalls in dem benutzten aromatischen Lösungsmittel hinreichende Löslichkeit besitzen.

Die Ausgangsstoffe (Telomerisat und Monoalkohol) werden in stöchiometrischen Mengen eingesetzt.

Die Veresterung kann durch Erhitzen des Reaktionsgemisches von 70 bis 140°C während einer halben bis 6 Stunden erfolgen. Durch Abdestillieren des organischen Lösungsmittels kann das Umsetzungsprodukt in hinreichend reiner Form erhalten werden und dieses kann direkt dann als Emulgator Verwendung finden. Falls gewünscht, können nach üblichen chemischen Methoden durch Umkristallisieren, Umfällung oder dergleichen auch Reinigungsoperationen an die Herstellung angeschlossen werden, um chemisch reine Produkte zu erhalten.

Als Rohstoffe für die Herstellung der neuen Halbester kommen Maleinsäure-Styrol-Telomerisate in Frage, die folgende Eigenschaften haben:

Ein "Mol"-Verhältnis Styrol/MSA 1:1 bis 12:1, besonders 4:1 und 8:1 aufweisen, Viskositäten (50%ig in Dimethylsulfoxyd bei 20°C gemessen) von 3500 - 5800 cP und Säurezahlen von

409839/0861

ca. 20 - 250 besitzen.

Die Herstellung derartiger Maleinsäure-Styrol-Telomerisate ist in der deutschen Offenlegungsschrift 1 720 424 beschrieben. Als geeignete Polyglykoläther bzw. Polyglykolester, die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der neuen Halbester dienen, sind beispielsweise brauchbar als

Polyglykoläther: Umsetzungsprodukte von 1 Mol Methanol mit 2 - 18 Molen Äthylenoxyd,
Umsetzungsprodukte von 1 Mol p.-Alkylphenol mit 10 - 30 Molen Äthylenoxyd, und als
Polyglykolester: Umsetzungsprodukte von 1 Mol aliphatischer Carbonsäure mit 12 - 18 C-Atomen mit 10 - 30 Molen Äthylenoxyd.

Die Emulgierung mit Wasser bzw. mit wässrigen Polymerisatdispersionen kann derartig erfolgen, daß man die neuen Halbester mit im Handel erhältlichen Zubereitungen von ungesättigten Polyesterharzen durch Rühren vermischt und dann Wasser hinzufügt. Die handelsüblichen ungesättigten Polyesterharze stellen eine Lösung eines copolymerisierbaren ungesättigten Polyesters dar, der in einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren gelöst ist. Die hauptsächlich hierbei Verwendung findenden monomeren Verbindungen sind Styrol bzw. Vinyltoluol.

Im allgemeinen setzt man etwa 0,1 - 2 Gewichtsprozent der neuen Halbester, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung aus copolymerisierbaren Monomeren und copolymerisierbaren ungesättigten Polyestern, als Emulgator hinzu.

Nach dem Zusatz und Durchrühren der erfindungsgemäßen neuen Halbester in die zu emulgierende Zubereitung wird dann unter Rühren Wasser zugegeben, welches sofort eine Emulsion vom Typ Wasser in Öl liefert. Für das Auge ist diese Emulsionsbildung deutlich sichtbar, da die Emulsion für das Auge als

409839/0861

weiße pastenartige Masse sichtbar wird, während das emulgatorhaltige Ausgangsgemisch aus copolymerisierbaren Monomeren und ungesättigtem Polyesterharz eine viskose und undurchsichtige organische Lösung darstellt.

Es ist auf diesem einfachen Wege möglich, in das Gemisch bestehend aus Emulgator, copolymerisierbaren Monomeren und copolymerisierbarem ungesättigten Polyesterharz etwa 40 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der gebildeten Emulsion, einzuarbeiten.

Die so hergestellten Emulsionen können nach Zugabe von Polymerisations-Initiatoren, Beschleunigern und ähnlichen üblichen Zusätzen, beispielsweise Benzoylperoxid, Methyläthylketonperoxid / Kobaltsalzen etc., und eventuell anderen Beschleunigern in Formen als Formkörper zur Copolymerisation und Aushärtung gebracht werden.

Das Wasser verbleibt im Formkörper. Die ausgehärteten Formkörper sind undurchsichtig.

Die Herstellung des Emulgators geschieht durch Alkoholyse in üblicher Weise dergestalt, daß das Styrol-Maleinsäureanhydrid-Telomerisat - gegebenenfalls unter leichter Erwärmung - in Benzol gelöst wird. Die Mengen werden so gewählt, daß etwa gleiche Gewichtsteile des genannten Telomerisats wie des Lösungsmittels verwendet werden.

In diese Lösung wird der zur Bildung des Halbesters des Telomerisats durch Veresterung einer der beiden zueinander α, β -ständigen Carboxylgruppen durch Alkoholyse des Anhydridringes Polyglykoläther oder Polyglykolester auf einmal zugegeben, und zwar in einer solchen Menge, daß je Anhydridgruppierung des Telomerisates 1 Mol Polyglykoläther oder Polyglykolester eingesetzt wird. Nach Zugabe von 1 % Ätznatron, bezogen auf das Gewicht des Telomerisates, wird die Reaktionslösung 30 Minuten auf 80°C erwärmt und solange gehalten, bis die Säurezahl auf die Hälfte des Ausgangswertes abgesunken ist, was nach etwa zwei Stunden der Fall ist. Anschließend wird

das Lösungsmittel gegebenenfalls bei Unterdruck abdestilliert.

Herstellung des Emulgators 1

152 Gew.-T eines Telomerisates aus Styrol-Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 2 : 1 werden in 300 Gew.-T Benzol gelöst und dazu 92,5 Gew.-T eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol Methanol und 18 Mol Äthylenoxid sowie 1,5 g Ätznatron gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Rückflußtemperatur gehalten. Das eingesetzte Telomerisat entspricht der Formel 1 mit $x = 2$, $y = 1$, $n = 8$ und $R = -CH_3$.

Beispiel 1:

1 Gew.-Teil des Emulgators 1 wird nach Erwärmen bis zur Fließfähigkeit in 99 Gew.-T einer Lösung eines niedrigviskosen, hochreaktiven ungesättigten Polyesters homogen eingerührt. Das Polyesterharz ist ein in üblicher Weise aus Propylenglykol und einer Mischung von Maleinsäure und Phthalsäure im Molverhältnis 1:1 hergestelltes ungesättigtes Harz, das 56%ig in Styrol gelöst vorliegt, eine Säurezahl unter 30 und eine Viskosität von 150 cP aufweist. Danach werden bei etwa 50°C 100 Gew.-T Wasser langsam unter Rühren zugegeben. Es wird eine Emulsion erhalten, bei der die diskontinuierliche Phase aus Wasser besteht und die über 100 Stunden stabil bleibt.

Beispiel 2:

Es wird gearbeitet wie im Beispiel 1 angegeben. Als ungesättigtes Polyesterharz wird ein niedrigviskoses, hochreaktives Harz mit einer Säurezahl unter 30 und einer Viskosität von 140 - 170 cP verwendet, das als 56%iger Lösung in Styrol vorliegt und die im Beispiel 1 beschriebene Zusammensetzung besitzt.

Es wurde der Emulgator nach Formel (I) mit: $x = 2$, $y = 1$, $n = 18$ und $R = -CH_3$ eingesetzt.

Einemulgiert wird eine solche Menge Wasser, wie dem Gewicht des mit dem Emulgator vermischten ungesättigten Polyesterharz entspricht.

Herstellung des Emulgators 2

Es werden 456 Gew.-T eines Telomerisates aus Styrol und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 8 : 1 mit einer Säurezahl von ca. 120 und einer Viskosität von 2300 cP, gemessen 1 : 1 in DMSO bei 20°C, sowie 68 Gew.-T Methyldiglykol und 4,5 g Ätznatron in 900 Gew.-T Benzol gelöst und 2 Stunden bei Rückflußtemperatur gehalten.

Nach Erreichen der berechneten Säurezahl von etwa 47,5 wird das Lösungsmittel in üblicher Weise entfernt.

Beispiel 3:

Es wird gearbeitet wie im Beispiel 1 beschrieben. Die verwendete ungesättigte Polyesterharzzubereitung stellt eine Mischung aus 70 Gew.-T des im Beispiel 7 beschriebenen Polyesterharzes, 25 Gew.-T eines hochchlorierten Paraffins (Chlorgehalt ca. 70 %) und 5 Gew.-T Antimontrioxid dar, welche als 75%iger Lösung in Styrol mit einer Viskosität von 1700 bis 1900 cP vorliegt.

Das ungesättigte mittelreaktive Harz hat selbstverlöschende Eigenschaften.

Der verwendete Emulgator hat die allgemeine Formel (I) mit $x = 8$, $y = 1$, $n = 2$ und $R = -CH_2-CH_3$.

Die Emulgatorkonzentration, bezogen auf das Festharzgewicht, beträgt ca. 0,6 % und garantiert eine Stabilität der Emulsion bei einem Wassergehalt von 50 % von über 100 Stunden.

Der damit hergestellte Formkörper zeigt selbstverlöschende Eigenschaften.

Herstellung des Emulgators 12

Es wird wie bei der Herstellung des Emulgators 1 angegeben mit 133,5 Gew.-% eines Telomerisates aus Styrol und Maleinsäure mit dem Molverhältnis 12:1, Säurezahl ca. 85, Viskosität 3500 cP (gemessen 50%ig in DMSO) gearbeitet. Dieses wird der Alkoholyse mit 45,2 Gew.-% eines Kondensationsproduktes von Methanol und 8 Mol Äthylenoxid in Gegenwart von 150 Gew.-% Benzol als Lösungsmittel und 1,3 Gew.-% Ätznatron unterworfen.

Beispiel 4:

Es wird wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet unter Verwendung des Emulgators 3 und mit einem in Styrol gelösten ungesättigten Polyesterharz des mittelreaktiven, zähelastischen, flexiblen Typs.

Das Polyesterharz wird aus Diglykol und einer Mischung aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Maleinsäure im Molverhältnis 2:4:3 hergestellt und liegt als 65%iger Lösung in Styrol vor mit einer Säurezahl unter 20 und einer Viskosität der Lösung von ca. 800 cP vor.

Der Emulgator entspricht der allgemeinen Formel (I), wobei $x = 12$, $y = 1$, $n = 8$ und $R = -CH_3$ ist.

Die Emulsion ist ca. 1 Stunde stabil bei einem Wasseranteil von ca. 50 %.

Beispiel 5:

Man arbeitet wie im Beispiel 4 beschrieben unter Verwendung des Emulgators 3. Jedoch wird hier das Neutralisationsprodukt des polymeren Halbesters mit Dimethyläthynolamin eingesetzt. Die Lagerstabilität einer 50%igen wässrigen umgekehrten Emulsion beträgt über 100 Stunden.

Herstellung des Emulgators 4

Es wird gearbeitet wie in den vorangegangenen Beispielen. Zur Alkoholyse werden eingesetzt:

409839/0861

152 Gew.-T eines Telomerisates aus Styrol und Maleinsäure-anhydrid im Molverhältnis 2 : 1, das eine Säurezahl von 370 bei einer Viskosität von 4000 cP (gemessen 50%ig gelöst in Dimethylsulfoxid) und einem Schmelzpunkt von ca. 135°C, 785,5 Gew.-T eines Kondensationsproduktes von p-Nonylphenol und Äthylenoxid im Molverhältnis 1:30, 400 Gew.-T Benzol als Lösungsmittel und 1,5 Gew.-T Atznatron.

Beispiel 6:

Es werden 1 Gew.-Teil des Emulgators 4 und p-Nonylphenol-polyglykoläther, der 30 Mol Äthylenoxid ankondensiert enthält, homogen in 99 Gew.-T einer Lösung in Styrol des im Beispiel 1 beschriebenen niedrigviskosen, ungesättigten Polyesters (Polyestergehalt ca. 56%) verteilt.

Wie im Beispiel 1 angegeben wird in diese Abmischung Wasser einemulgiert. Die Emulsion, die 50 % Wasser enthält, bleibt über 1 Woche stabil.

Herstellung des Emulgators 5

152 Gew.-T eines Styrol-Maleinsäure-Telomerisates im Molverhältnis 2 : 1 (Säurezahl ca. 555, Viskosität 4100 cP, gemessen 50%ig in DMSO bei 20°C) werden mit 290 Gew.-T eines Kondensationsproduktes von p-Nonylphenol mit 8 Mol Äthylenoxid in Gegenwart von 1,5 Gew.-T Äthylenoxid und 300 Gew.-T Benzol als Lösungsmittel umgesetzt. Der erhaltene Halbester zeigt eine Säurezahl von 65 - 70.

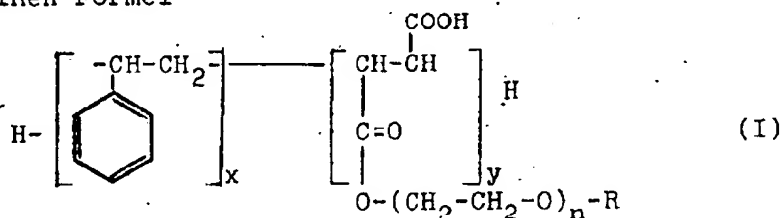
Beispiel 7:

Man arbeitet wie in Beispiel 6 beschrieben mit der Abänderung, daß ein hochreaktives ungesättigtes Polyesterharz, welches aus Propylenglykol und einem Gemisch von Maleinsäure und Phthalsäure im Molverhältnis 2 : 1 hergestellt wurde und als 65%ige Lösung in Styrol vorliegt und eine Säurezahl unter 30 und eine Viskosität von ca. 1100 cP aufweist, eingesetzt wird. Die Stabilität der Emulsion beträgt über 6 Wochen.

409839/0861

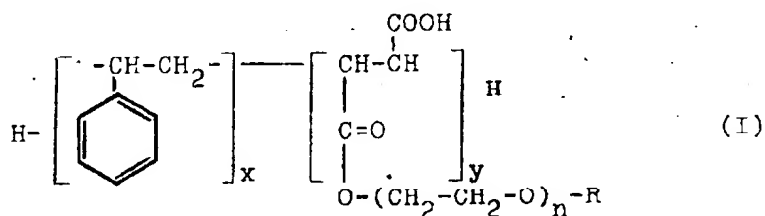
Patentansprüche

- 1.) Halbester von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten von Polyglykolätherestern oder Polyglykolestern mit der allgemeinen Formel



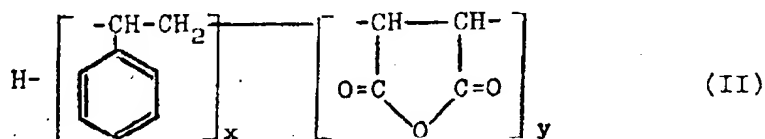
$$1 < \frac{x}{y} < 12 \quad n = 2-30$$

- 2.) Verfahren zur Herstellung von Halbestern von Maleinsäure-Styrol-Telomerisaten von Polyglykolätherestern oder Polyglykolestern mit der allgemeinen Formel



$$1 < \frac{x}{y} < 12 \quad n = 2-30$$

dadurch gekennzeichnet, daß in einem inerten Lösungsmittel ein Telomerisat mit der allgemeinen Formel



mit dem entsprechenden Alkohol umgesetzt wird.

- 3.) Verwendung der im Patentanspruch 1 genannten Halbester mit der Formel (I) als Emulgator von äthylenisch

409839/0861

ungesättigten Monomeren, polymerisierbaren ungesättigten
Polyestern, deren Gemischen oder Zubereitungen zur
Herstellung von Wasser enthaltenden Emulsionen.

409839/0861

